



(51) 国際特許分類6 H01F 7/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/23675  (43) 国際公開日 1999年5月14日(14.05.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04829 (22) 国際出願日 1998年10月23日(23.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/316435 1997年10月30日(30.10.97) JP 特願平9/333681 1997年11月17日(17.11.97) JP 特願平10/44558 1998年2月10日(10.02.98) JP 特願平10/44559 1998年2月10日(10.02.98) JP 特願平10/48827 1998年2月12日(12.02.98) JP 特願平10/48828 1998年2月12日(12.02.98) JP 特願平10/56044 1998年2月19日(19.02.98) JP 特願平10/83011 1998年3月12日(12.03.98) JP 特願平10/83012 1998年3月12日(12.03.98) JP 特願平10/103496 1998年3月30日(30.03.98) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.)(JP/JP) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 Osaka, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 吉村公志(YOSHIMURA, Kohshi)(JP/JP) 〒661-0012 兵庫県尼崎市南塚口町6-9-3-103 Hyogo, (JP) 西内武司(NISHIUCHI, Takeshi)(JP/JP) 磯崎貴裕(ISOZAKI, Takahiro)(JP/JP) 〒567-0035 大阪府茨木市見付山1-10-16 Osaka, (JP) 菊井文秋(KIKUI, Fumiaki)(JP/JP) 〒587-0032 大阪府南河内郡美原町さつき野東1-13-15 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 押田良久(OSHIDA, Yoshihisa) 〒104-0061 東京都中央区銀座三丁目3番12号 銀座ビル Tokyo, (JP)  (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: HIGH CORROSION-RESISTANT R-Fe-B-BASE BONDED MAGNET AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME		
(54)発明の名称 高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法		
(57) Abstract		
<p>A method of efficiently manufacturing R-Fe-B-base bonded magnets of various shapes such as ring shape and disk shape having a high corrosion resistance and capable of being plated electrically with ease, wherein the corrosion resistance of the magnet is improved by forming a conductive film of a metal on the surface thereof with tight adhesion, uniformity and efficiency. The method comprises filling the holes of the magnet with polishing powder, inorganic powder and polishing chips, fixing these materials in the holes by fat of a vegetable medium and sealing the resultant holes, and barrel-polishing the magnet by a barrel unit in the dry process with indefinitely shaped, i.e. spherical, massive or acicular (wiry) pieces of a required size of Cu, Sn, Zn, Pb, Cd, In, Au, Ag, Fe, Ni, Co, Cr and Al and such pieces of alloys thereof used as a metallic medium. Said fine pieces of metals such as Cu are press fitted into a resin surface and holes of the bonded magnet and cover the surface and holes and further, cover the surfaces of particles of magnetic powder whereby a very uniform conductive film can be formed on the surface of the bonded magnet, so that it becomes possible to subject the bonded magnet to electric plating excellently and obtain a plated R-Fe-B-base bonded magnet of a high corrosion resistance and with minimum deterioration of the magnetic properties.</p>		

## (57)要約

この発明は、金属被膜にて耐食性を改善したリング形状や円板状の種々の形状からなるR-Fe-B系ボンド磁石を効率よく製造するため、ボンド磁石表面に導電性膜を密着性良く、均一に高効率で形成して、容易に電気めっきが可能なる高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の提供を目的とし、R-Fe-B系ボンド磁石を、研磨粉並びに無機質粉体及び研磨屑をR-Fe-B系ボンド磁石の空孔部に植物性媒体の油脂分で固着、封孔することができ、さらに、所要寸法の球状、塊状あるいは針状(ワイヤー)等の不定形Cu,Sn,Zn,Pb,Cd,In,Au,Ag,Fe,Ni,Co,Cr,Al及びその合金片の片を金属メディアとして用いて、バレル装置にて乾式法にてバレル研磨を施すことにより、磨砕されたCuなどの微片がボンド磁石表面の樹脂面および空孔部に圧入、被覆され、また磁粉面にもCu微片が被覆されてR-Fe-B系ボンド磁石表面に極めて均一に導電性膜が付与でき、良好な電気めっきが可能となり、耐食性に優れ、磁気特性劣化の少ないR-Fe-B系ボンド磁石めっき被膜品を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	CR	コスタリカ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア				

## 明 細 書

### 高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法

#### 技術分野

この発明は、清浄性の高い金属被膜にて耐食性を改善したリング形状や円板状の種々の形状からなるR-Fe-B系ボンド磁石に係り、乾式バレル研磨により研磨材の粉末及びボンド磁石の研磨屑、さらに無機質粉体を空孔部に埋め込んで封孔して表面平滑化処理した後、あるいは前記の封孔処理を行うことなく、Cu,Sn,Zn,Pb,Cd,In,Au,Ag,Fe,Ni,Co,Cr,Al及びその合金片の金属メディアによる乾式バレル研磨により、磨砕された前記金属微片をボンド磁石表面の樹脂面及び空孔部または封孔部に圧入、被覆し、また磁粉面に金属微片を被覆することにより、磁石表面に十分な導電性を付与して、無電解めっきすることなく直接電解めっき処理を実施可能とし、また、前記のAl被覆層を形成した後、亜鉛置換処理を行うことにより、後処理の電解Niめっきなどのめっき浴を限定することなく、効率的に量産性良く形成可能な高耐食性めっき層を設けて、耐食性、密着性を著しく改善した高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法に関する。

#### 背景技術

今日、リング状や円板状の種々の形状からなるゴム磁石あるいはプラスチック磁石と呼ばれるボンド磁石には、従来の等方性ボンド磁石から異方性ボンド磁石へ、また、フェライト系ボンド磁石からより高磁力の希土類系ボンド磁石へと高性能化が進み、さらに、焼結磁石では最大エネルギー積が50MGOe以上の高磁気特性を発揮するR-Fe-B系磁性材を用いるR-Fe-B系ボンド磁石へと高性能化が図られてきた。

R-Fe-B系ボンド磁石は、その磁石合金組成に極めて酸化しやすい成分相及びFeを多量に含むために錆びやすい問題があり、表面に種々組成からなる樹脂層を電着塗装、スプレー法、浸漬法、含浸法等で被着していた(例えば、特開平1-166519号、特開平1-245504号)。

これまでR-Fe-B系ボンド磁石の耐食性向上のために用いられてきた樹脂塗装法、例えば、スプレー法ではリング状ボンド磁石の場合、塗料のロスが大きく、裏、表を反転する必要があるため工数が多く、また、膜厚の均一性も劣る問題があった。

また、電着塗装法では、膜厚は均一であるが、磁石の1個にそれぞれ電極に取り付ける必要があり、さらに塗装後に外した電極部跡の補修、すなわちタッチアップが必要であり、多大の工数を要して特に小物には不適であるという問題がある。

浸漬法では、一定の均一な膜厚の塗膜を得るには塗料のタレ等の問題により困難であり、またポーラスなボンド磁石では空孔部が十分に埋まらず、乾燥時に膨れたり、製品同士の付着等の問題がある。

金属被膜の生成方法については量産性を考慮すると、焼結R-Fe-B磁石で行われている電気金属めっきを施すこと(特開昭60-54406号、特開昭62-120003号)が考えられるが、R-Fe-B系ボンド磁石表面はポーラスでかつ導電性の低い樹脂部分が露出しているため、めっき液が残存したり、樹脂部にめっき被膜が十分に生成せずピンホール(無めっき部)が生じて、発錆が起こる。

そこで、ポーラスなボンド磁石に侵入、残留しても無害なめっき液を選定する方法(特開平4-276092号)や下地に樹脂コーティングを施した後にめっきする方法(特開平3-11714号、特開平4-276095号)が提案されている。

しかし、めっき液のpH調整や完全な無害化は困難であり、かつ成膜効率のよいめっき浴は見出されてなく、また、下地の厚みのばらつきがめっき層の不

安定要素となり、十分な厚みの下地コーティングを施すのであれば、表面のめっき層は不要になるという矛盾がある。

また、R-Fe-B系ボンド磁石に成膜効率のよいNiめっきを施す方法として、特定組成のめっき浴が提案(特開平4-99192号)されているが、やはりボンド磁石に侵入、残留して発錆させる恐れがある。

一方、構造材などにおいて、Niめっき前に通常行われているCuストライクめっきは強アルカリ性か強酸性のいずれかであり、R-Fe-B系ボンド磁石への処理としては不適である。

また、電子部品に耐磨耗性を付与するため、あるいは自動車用鋼板等の防錆処理として、高温酸性浴タイプのNiPめっき処理が実用化されているが、R-Fe-B系ボンド磁石に適用するには、磁石内部を腐食させるため不適である。

そこで、めっき液や洗浄液などがポーラスなR-Fe-B系ボンド磁石に侵入、残留するのを防止して、効率よく電気Niめっき等のめっき層が形成でき、耐食性を向上させ得る構成からなるR-Fe-B系ボンド磁石の製造方法として、

- (1) R-Fe-B系ボンド磁石の表面に樹脂と導電性粉末との混合物を塗装し素材表面に導電性被膜層を形成する方法。
  - (2) R-Fe-B系ボンド磁石の表面に粘着性を有する樹脂層を形成し、金属粉体を付着させて素材表面に導電性被膜層を形成する方法(特開平5-302176号)。
  - (3) R-Fe-B系ボンド磁石の表面に樹脂と導電性粉末との混合物を塗装して導電性被膜層を形成した後、表面平滑処理を施す方法(特開平9-186016号)。
- が提案されている。

しかし上記3つの方法は素材の空孔部を封孔するために種々の樹脂を用いており、必然的に樹脂の塗布(含侵)、硬化(平滑化处理)と工程が煩雑になり好ましくない。

また、素材の樹脂を塗布(含侵)する方法では、樹脂を素材表面に均一に塗布することは困難であり、たとえ後工程でバレル研磨を行っても寸法精度に優れ

ためつき品を得ることは難しい。さらに前記導電被膜層は樹脂層の中に導電性物質あるいは金属粉を含有させたものであり、表面においてボンド磁石の樹脂露出部はR-Fe-B系ボンド磁石素材に比べると改善されているものの、製法上被膜樹脂露出部が少なからず存在し、表面に導電性の低い部分が存在することから、均一な良好な導電性の表面を得るのは困難であり、電気めつき時にピンホールが生じ易くなるなどの問題がある。

そこで発明者は、植物性媒体または無機質粉体にて表面を改質された植物性媒体と研磨材との混合物をメディアとして乾式法でバレル研磨し、研磨材の粉末とボンド磁石の研磨屑をボンド磁石の空孔部に植物性媒体の油脂分で固着、封孔するとともに表面平滑して、アルカリ性浴による無電解銅めつきにより導電層を形成する方法を提案した。

しかし、無電解銅めつきはめつき液寿命が短く良好な鍍金被膜を得るための液管理が難しいという問題点がある。さらに従来に比べ耐食性、寸法精度は優れるものの、今日の様々な用途に対応していくためにはさらに高い耐食性が要求される。

#### 発明の開示

この発明は、長時間の高温高湿試験でも発錆しない極めて高い耐食性を有するR-Fe-B系ボンド磁石の提供を目的とし、高い耐食性を実現するため極めて高い密着強度で、種々の耐食性被膜が均一にR-Fe-B系ボンド磁石に形成できる製造方法の提供を目的としている。

また、この発明は、従来の無電解めつき法において、めつき液や洗浄液などがポーラスなR-Fe-B系ボンド磁石に侵入、残留するのを防止した磁石表面に高密着強度で寸法精度よく耐食性被膜を設けるのに最適な工業的工程からなる高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法の提供を目的としている。

発明者らは、耐食性および表面清浄性に優れたR-Fe-B系ボンド磁石の電気めっき技術については、素材表面にきわめて均一に導電性を付与することが重要であることに着目し、その導電性膜の形成方法について種々検討した結果、R-Fe-B系ボンド磁石を、所要寸法の球状、塊状あるいは針状(ワイヤー)等の不定形Cu片を金属メディアとして用いて、バレル装置にて乾式法にてバレル研磨を施すことにより、磨砕されたCu微片がボンド磁石表面の樹脂面および空孔部に圧入、被覆され、また磁粉面にもCu微片が被覆されてR-Fe-B系ボンド磁石表面に極めて均一に導電性膜が付与でき、良好な電気めっきが可能となり、耐食性に優れ、磁気特性劣化の少ないR-Fe-B系ボンド磁石めっき被膜品を得ることができることを知見した。

さらに発明者らは、ボンド磁石表面の平滑性が求められる場合に、上述の問題を解決すべく種々検討した結果、ポーラスなR-Fe-B系ボンド磁石を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiCなどの無機質粉体を焼き固めた研磨材と果実の殻、トウモロコシの芯などの植物性媒体の混合物、または上記研磨材と上記無機質粉体にて表面を改質された植物性媒体の混合物をメディアとして用いて乾式法にてバレル研磨を施すことによって、研磨材の粉末及び改質用の無機質粉体並びにボンド磁石を構成する磁粉の表面酸化層などの研磨屑を、植物性媒体の油脂分により当該磁石の空孔部に固着、封孔することが可能であり、同時に表面を平滑化处理することも可能であることから、乾式バレル研磨後に磁石素材表面に直接導電性膜を形成でき、平滑性が向上し、耐食性がさらにすぐれたR-Fe-B系ボンド磁石を得ることができることを知見した。

また、発明者らは、乾式バレル研磨の金属メディアに上記のCu片以外に、ビッカース硬度値が80以下のSn,Zn,Pb,Cd,In,Au,Agの軟質金属片、さらにFe,Ni,Co,Cr,をメディアとして用いることが可能であることを知見した。

さらに、発明者らは、不定形Al片をメディアとして用いて、バレル装置にて乾式法にてバレル研磨を施すことにより、磨砕されたAl微片がボンド磁石表面

の樹脂面および封孔部に圧入、被覆され、また磁粉面にも同様にAl微片が被覆されてR-Fe-B系ボンド磁石表面に形成されたAl被覆層表面に亜鉛置換処理を行うことにより、電気めっき時のAl流出が防止され、良好な電気めっきが可能となり、耐食性に優れ、磁気特性劣化の少ないR-Fe-B系ボンド磁石のめっき被膜品を得ることができることを知見し、この発明を完成した。

#### 発明を実施するための最良の形態

この発明による高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石は、

R-Fe-B系ボンド磁石の表面を構成する樹脂面及び空孔部に

Cu, Sn, Zn, Pb, Cd, In, Au, Ag, Fe, Ni, Co, Cr, Al及びその合金の金属微片が圧入かつ被覆され、また表面を構成する磁粉面に金属微片が被覆されて形成された当該磁石表面の金属被覆層と、この金属被覆層を介して形成された電解めっき層とを有することを特徴とする。

また、この発明による高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石は、R-Fe-B系ボンド磁石の表面を形成する空孔部が、研磨材の粉末とボンド磁石の研磨屑、さらに無機質粉体を植物性媒体の油脂分にて固着、封孔された後、表面を構成する樹脂面および前記封孔部に前記金属微片が圧入かつ被覆され、また表面を構成する磁粉面に金属微片が被覆されて形成された当該磁石表面の前記金属被覆層とこの金属被覆層を介して形成された電解めっき層とを有することを特徴とする。

また、この発明による高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石は、表面を構成する樹脂面及び前記封孔部にAl微片が圧入かつ被覆され、また表面を構成する磁粉面にAl微片が被覆されて形成されたAl被覆層を有し、当該磁石表面に亜鉛置換処理によるZn層を有し、さらにこの被覆層を介して形成された電解めっき層とを有することを特徴とする。

この発明において、R-Fe-B系ボンド磁石は等方性、異方性ボンド磁石のいずれも対象とし、例えば圧縮成型の場合は、所要組成、性状の磁性粉末の熱硬



化性樹脂、カップリング剤、潤滑等を添加混練した後、圧縮成型し加熱して樹脂を硬化して得られ、射出成型、押し出し成型、圧延成型の場合は、磁性粉末に熱可塑性樹脂、カップリング剤、潤滑等を添加混練したのち、射出成型、押し出し成型、圧延成型のいずれかの方法にて成型して得られる。

R-Fe-B系磁性材粉には、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鑄造後に粉碎する溶解粉碎法、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法、所要のR-Fe-B系合金を溶解ジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉碎・焼鈍する急冷合金法、所要のR-Fe-B系合金を溶解し、これをガスアトマイズで粉末化して熱処理するガスアトマイズ法、所要原料金属を粉末化したのち、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法及び所要のR-Fe-B系合金を水素中で加熱して分解並びに再結晶させる方法(HDDR法)などの各種製法で得た等方性、異方性粉末が利用できる。

この発明において、R-Fe-B系磁石粉末に用いる希土類元素Rは、組成の10原子%~30原子%を占めるが、Nd,Pr,Dy,Ho,Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La,Ce,Sm,Gd,Er,Eu,Tm,Yb,Lu,Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、シジム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

Rは、上記系磁石粉末における必須元素であって、10原子%未満では結晶構造が $\alpha$ -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B<sub>r</sub>)が低下してすぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、Rは、10原子%~30原子%の範囲が望ましい。

Bは、上記系磁石粉末における必須元素であって、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高い保磁力(iH<sub>c</sub>)は得られず、28原子%を超えるとBリッチな

非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは2原子%~28原子%の範囲が望ましい。

Feは、上記系磁石粉末において必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、80原子%を超えると高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~80原子%の含有が望ましい。

また、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を超えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Coの置換量がFeとCoの合計量で5原子%~15原子%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

また、R,B,Feのほか、工業的生産上不可避免の不純物の存在を許容でき、例えば、Bの一部を4.0wt%以下のC、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のS、2.0wt%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

さらに、Al,Ti,V,Cr,Mn,Bi,Nb,Ta,Mo,W,Sb,Ge,Ga,Sn,Zr,Ni,Si,Zn,Hfのうち少なくとも1種は、磁石粉末に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。なお、添加量の上限は、ボンド磁石の(BH)<sub>max</sub>や(Br)値を所要値とするに必要な該条件を満たす範囲が望ましい。

またこの発明において、バインダーには射出成形では、樹脂として6Pa、12Pa、PPS、PBT、EVA等、又押出成形、カレンダーロール、圧延成形ではPVC、NBR、CPE、NR、ハイパロン等、又圧縮成形には、エポキシ樹脂、DAP、フェノール樹脂等が利用でき、必要に応じて、公知の金属バインダーを用いることができる。さらに、助材には成形を容易にする滑剤や樹脂と無機フィラーの結合剤、シラン系、チタン系等のカップリング剤などを用いることができる。

この発明において、封孔、平滑化処理のためバレル研磨する際のメディアとしては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ などの無機質粉体を焼き固めたセラミックス、あるいは金属ボールなどの研磨材と、植物性の皮屑、おが屑、果実の殻、トウモロコシの芯などの植物性媒体の混合物、または上記の研磨材と上記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ などの無機質粉体にて表面を改質された上記の植物性媒体の混合物を用いる。この混合物をメディアとしてバレル研磨処理を行うことにより、ボンド磁石の平滑封孔処理を行うことが可能となる。

この発明の封孔、平滑化処理及びボンド磁石表面に金属被覆層を形成するための乾式バレル研磨には、公知のバレルが使用でき、一般の回転数20~50rpmの回転バレル、回転数70~200rpmの遠心バレル、振動振幅0.5mm以上50mm未満の振動バレル研磨法などを採用することができる。

また、バレル研磨の雰囲気は通常は大気中でよいが、メディアによってはバレル研磨中の摩擦熱があり、磁石の酸化などが懸念される場合は、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 等の単独またはその混合ガス等の不活性ガス雰囲気とすることができる。

この発明において、封孔、平滑化処理のとき、使用する回転バレル、振動バレルの場合、バレル内に装入するボンド磁石と研磨材と植物性媒体の総量は、20%未満では処理量が少なすぎて実用的でなく、90%を越えると攪拌が不十分で、十分な研磨ができないため、内容積の20%~90%が好ましい。

この発明の封孔、平滑化処理における研磨材は特に限定しないが、粒径1~7mm、好ましくは3~5mm程度の研磨材と長径0.5~3mm、好ましくは長径1~2mm程度の植物性媒体、もしくは上記研磨材と無機質粉体にて表面を改質された上記の植物性媒体の混合物を用いて、磁石とメディアの混合物が均一に攪拌され、相対的な移動運動が行われる条件で行うことが好ましい。

また、上記無機質粉体にて表面を改質された植物性媒体としては、植物性媒体表面にワックスなどの油脂分を混練被覆した後、粒径0.01~3 $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{MgO}$ の無機質粉体を表面に均一にまぶし、固着したものをを用い

る。封孔物である上記研磨材の粉末および植物性媒体表面を改質するための無機質粉体ならびにボンド磁石の研磨屑は、粒径 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ である。

メディアにおける植物性媒体と研磨材との比率(植物性媒体/研磨材)は $1/5\sim 2$ とし、好ましくは比率1の混合物がよい。また、ボンド磁石とメディアとの混合比率(ボンド磁石/メディア)は3以下がよい。

この発明において、上記の研磨材は当該磁石の表面酸化層を有効に研削除去し、表面を平滑化し、研磨材の粉末および植物性媒体表面を改質するための無機質粉体ならびにボンド磁石の研磨屑などの封孔物を叩いて固める効果を担い、上記植物性媒体はその油脂分を効果的に放出することにより、封孔物の固着力を高める効果を担う。

この発明において、表面平滑化処理後のボンド磁石の空孔率は3%以下にすることが可能で、ボンド磁石表面の平滑封孔処理のみならず、磁石の表面酸化層も除去して活性なR-Fe-B系磁性粉の表面を得ることができる。

この発明において、金属片による乾式バレル研磨には、回転式、振動式、遠心式等の公知のバレル装置が使用できる。金属片の形状については球状、塊状あるいは針状(ワイヤー)等の不定形金属が使用でき、金属片の大きさは、 $0.1\text{mm}$ 未満では十分な圧入、被覆に長時間を要して実用的でなく、また $10\text{mm}$ を越えると表面凹凸が大きくなり、表面全体に当該金属を被覆することができないため、金属片の大きさは $0.1\text{mm}\sim 10\text{mm}$ が望ましく、 $0.3\text{mm}\sim 5\text{mm}$ が好ましく、さらに好ましい範囲は $0.5\text{mm}\sim 3\text{mm}$ である。

また、この発明において、乾式バレル内に装入される金属片は同一形状、寸法でもよく、異形状、異寸法のものを混合してもよい。又不定形金属片に金属微粉を混入してもよい。さらに、当該金属のみ、又は合金、あるいは芯材のFe, Ni, Al等の異種金属にCuを被覆したCu複合金属でもよい。

また、乾式バレル研磨に投入する比率、磁石と金属片の容積比率(磁石/金属)を3以下が望ましく、3を越えると金属の圧入、被覆に時間を要し実用的でなく、またボンド磁石表面からの磁粉の脱粒が生じるためである。

バレル研磨機内に装入するボンド磁石及び金属片の量は研磨機内容積の20%~90%が好ましく、20%未満では、処理量が少なすぎて実用的でなく、90%を越えると、攪拌が不十分で、十分な研磨ができない問題がある。

圧入、被覆される金属微片は微粉末又は針状片でその大きさについては、長径 $5\mu\text{m}$ を越えると、磁石表面との密着性が良くなり、電解めつき時に密着不良、剥離等が生じるため長径 $5\mu\text{m}$ 以下とした。好ましい範囲は長径 $2\mu\text{m}$ 以下である。

この発明において、金属微片の圧入、被覆に関し、金属微片はボンド磁石表面の樹脂面及び空孔部と磁粉面においては、柔らかい樹脂面及び空孔部には圧入、被覆され、磁粉面には被覆される。樹脂面及び空孔部に圧入される量は表面ほど多く、樹脂層内部に漸次的に含有量が減少している。

この発明において、樹脂面及び空孔部の金属の圧入層の厚さは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 未満では十分な導電性が得られず、 $2\mu\text{m}$ を越えると性能上の問題はないが作業に時間を要し、実用的でない。

また、ボンド磁石表面の磁粉面の金属の被覆層の厚さは $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、磁粉面表面と金属微片の反応は一種のメカノケミカル的反応であり、 $0.2\mu\text{m}$ を越えると密着性が劣るためである。

この発明による乾式法バレル研磨の場合の回転数は、回転バレルの場合は回転数20~50rpm、遠心バレルの場合は回転数70~200rpm、また振動バレル研磨法の場合は振動数50~100Hz、振動振幅0.3~10mmが好ましい。

この発明において、バレル研磨法により磁石表面に金属微片を圧入被覆する際、バレル研磨法の雰囲気は大気中でも良いが、メディアとして用いる不定形金属片および磨砕された金属微片及び磁石表面の磁粉がバレル研磨中の摩擦熱

による酸化により導電性が低下し、均一な電解めっきが得られず耐食性が低下する恐れがあるため、バレル研磨法においては雰囲気は、 $N_2$ 、Ar、He等の単独あるいは混合ガス等の不活性ガス中が好ましい。

この発明において、Al被覆面に亜鉛置換する理由は後続の電気めっき時にAlの流出を防止するためである。亜鉛置換方法としては酸化亜鉛、水酸化ナトリウム、塩化第二鉄、ロッセル塩等を含む溶液で行うのが好ましい。処理条件は浸漬にて浴温 $10^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、処理時間10秒 $\sim$ 120秒で行うのが好ましい。

亜鉛置換方法としては、洗浄 $\rightarrow$ 亜鉛置換 $\rightarrow$ 洗浄の処理が好ましい。Al表面に汚れ等付着物がある場合には炭酸ナトリウム、三リン酸ナトリウムの溶液で浸漬脱脂して洗浄を行うのがよい。形成されるZn層は極表面層は $\text{ZnO}_x$ ( $x=0\sim 1$ )の形に形成され、形成されるZn層厚は $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、層厚が $0.1\mu\text{m}$ を超えると密着不良を生ずるので好ましくない。

この発明において、電気めっき方法には、Ni,Cu,Sn,Co,Zn,Cr,Ag,Au,Pb,Pt等から選ばれた少なくとも1種の金属またはそれらの合金にB,S,Pが含有されるめっき法が好ましく、特にNiめっきが好ましい。めっき厚は $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ である。この発明では前述の樹脂面及び空孔部に金属微粉の圧入、被覆が有効な作用をするため一般的なワット浴によってもめっき可能であり、優れた密着性、耐食性が得られる。

特にNiめっき浴のめっき方法としては、洗浄 $\rightarrow$ 電気Niめっき $\rightarrow$ 洗浄 $\rightarrow$ 乾燥の工程で行うのがよく、Niめっき浴のpH調整は塩基性炭酸ニッケル、 $\text{pH}4.0\sim 4.6$ 、 $50^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の処理が好ましい。

Niめっきは上述しためっき浴を用い、陽極を電解ニッケル板を用いて所要電流を流し、電気Niめっきを行うのが陽極Ni板のNiの溶出を安定させるため、電極にSを含有したエストランドニッケルチップを使用することが望ましい。Niめっき浴のめっき方法としては、洗浄 $\rightarrow$ 電気めっき $\rightarrow$ 洗浄 $\rightarrow$ 乾燥の工程で行うのがよく、乾燥は $70^{\circ}\text{C}$ 以上の処理が好ましい。

めっき浴槽にはボンド磁石の形状に応じて種々の浴槽を使用することができ、リング形状のボンド磁石の場合、ひっかけめっき処理、バレルめっき処理が好ましい。

## 実施例

### 実施例1

超急冷法で作製したNd12at%、Fe77at%、B6at%、Co5at%の組成からなる平均粒径150 $\mu$ mの合金粉末にエポキシ樹脂2wt%を加えて混練し、7ton/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した後、170℃で1時間キュアーし、外径22mm×内径20mm×高さ3mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性はBr6.7kG、iHc8.9kOe、(BH)max9.0MGoeであった。

得られたボンド磁石を振動バレルに入れ、直径1mm、長さ1mmの短円柱状Cu片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、Cu微片による導電被覆層を形成した。Cu微片の樹脂面での圧入被覆深さは約0.7 $\mu$ m、磁粉面での被覆厚さは0.1 $\mu$ mであった。

なお、バレル研磨の処理条件は、雰囲気はArガス中、容積3.5lの振動数70Hz、振動振幅3mmの振動バレルに、50ケのボンド磁石(見かけ容積0.15l、重量100g)と前記寸法のCu片(見かけ容積2l、重量10kg)を装入し、総装入量はバレル内容積の60%で、3時間の処理を行った。

その後洗浄を行い、ひっかけめっき方式で電気Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側20 $\mu$ m、外径側22 $\mu$ mであった。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表1、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表2に示す。

なお、電気Niめっきの条件は、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 、めっき時間60分、 $\text{pH}4.2$ 、浴温 $55^\circ\text{C}$ であり、めっき液組成は硫酸ニッケル $240\text{g}/\text{l}$ 、塩化ニッケル $45\text{g}/\text{l}$ 、炭酸ニッケル適量( $\text{pH}$ 調整)、ほう酸 $30\text{g}/\text{l}$ であった。

#### 比較例1

実施例1と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は $5\mu\text{m}$ であった。無電解銅めっき後、実施例1と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その結果を表1～表3に示す。

なお、無電解銅めっきの条件は、めっき時間20分、 $\text{pH}11.5$ 、浴温 $20^\circ\text{C}$ であり、めっき液組成は硫酸銅 $29\text{g}/\text{l}$ 、炭酸ナトリウム $25\text{g}/\text{l}$ 、酒石酸塩 $140\text{g}/\text{l}$ 、水酸化ナトリウム $40\text{g}/\text{l}$ 、37%ホルムアルデヒド $150\text{ml}$ であった。

#### 比較例2

実施例1と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、フェノール樹脂とNi粉を混合して $10\mu\text{m}$ の導電被膜を形成した。処理後、実施例1と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その結果を表1～表3に示す。

なお、導電被膜処理条件は、処理時間30分、処理液組成はフェノール樹脂5wt%、Ni粉(粒径 $0.7\mu\text{m}$ 以下)5wt%、MEK(メチルエチルケトン)90wt%であった。

#### 比較例3

実施例1と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、浸漬法にて接着層としたフェノール樹脂層を予め形成後、Ag粉(粒径 $0.7\mu\text{m}$ 以下)を表面に付着させた後、振動バレルにて $7\mu\text{m}$ の導電被覆層を形成した。振動バレル処理後、実施例1と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その結果を表1～表3に示す。



なお、振動バレル処理条件は、容積3.5lの振動バレルを用い、50ケのボンド磁石を装入し、見かけ容積が2lの2.5mm径のスチールボールをメディアとして、3時間の処理を行った。

表1、表2より明らかなごとく、比較例1は約100時間後に点錆が認められ、比較例2は300時間後、比較例3においても約350時間後に点錆が認められたが、これに対して実施例1は500時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

表1

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc	(BH)max (MGOe)
実施例1	6.6	8.9	9.0	6.5	8.7	8.8	3.0	2.2	2.2
比較例1	6.4	8.7	8.8	5.7	7.7	7.6	14.9	15.6	15.5
比較例2	6.4	8.9	9.0	6.3	8.5	8.5	6.3	4.4	5.5
比較例3	6.4	8.9	9.0	6.3	8.5	8.5	6.3	4.4	5.5

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

表2

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法精度 ( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例1	変化なし(発錆なし)	$20 \pm 1$	Cu被膜層+Niめっき
比較例1	100時間後点錆	$25 \pm 2$	無電解Cuめっき+Niめっき
比較例2	300時間後微小錆	$30 \pm 10$	導電樹脂層+Niめっき
比較例3	350時間後微小錆	$27 \pm 10$	導電被膜層+Niめっき

## 実施例2

超急冷法で作製したNd12at%、Fe77at%、B6at%、Co5at%の組成からなる平均粒径 $150\mu\text{m}$ の合金粉末にエポキシ樹脂2wt%を加えて混練し、 $7\text{ton/cm}^2$ の圧力で圧縮成型した後、 $170^\circ\text{C}$ で1時間キュアーし、外径 $26\text{mm}$ ×内径 $24\text{mm}$ ×高さ $5\text{mm}$ のリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性はBr6.8kG、iHc9.1kOe、(BH)max9.2MGoeであった。

得られた磁石100ヶ(200g)を20lの容積の振動バレルに平均直径 $3\text{mm}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系球状バレル石とともに投入後、粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体によって表面を改質された直径 $1\text{mm}$ 程度のクルミの実からなる植物性媒体をバレル容積の50%投入して120分間振幅 $20\text{mm}$ にて乾式法で表面研磨をし、封孔するとともに平滑処理した。

ついでボンド磁石を振動バレルにて入れ、雰囲気はArガス中、直径 $1\text{mm}$ 長さ $1\text{mm}$ の短円柱状のCu片を用い、振動数70Mz、振動振幅 $3\text{mm}$ の乾式バレル研磨処理を行い、Cu微片による導電被覆層を形成した。Cu微片の樹脂面、封

孔部での圧入深さは約0.7 $\mu$ m、磁粉面での被覆厚さは0.1 $\mu$ mであった。なおバレル研磨の処理条件は、容積3.5lの振動バレルに、50ケのボンド磁石(見かけ容積0.15l、重量100g)と前記寸法のCu片(見かけ容積2l、重量10kg)を装入し、総装入量はバレル容積の60%で振幅20mmにて3時間の処理を行った。

その後洗浄を行い、ひっかけめっき方式で電気Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側21 $\mu$ m、外径側23 $\mu$ mであった。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、800時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表3、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表4に示す。

なお、電気Niめっきの条件は、電流密度2A/dm<sup>2</sup>、めっき時間60分、pH4.2、浴温55℃であり、めっき液組成は硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル45g/l、炭酸ニッケル適量(pH調整)、ほう酸30g/lであった。

#### 比較例4

実施例2と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、実施例2と同様の封孔、表面平滑化処理を行って洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は5 $\mu$ mであった。無電解銅めっき後、実施例2と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を実施例2と同一条件の環境試験(耐湿試験)を行った。その結果および膜厚寸法精度(耐湿試験)を行った。その結果を表3～表4に示す。

なお、無電解銅めっきの条件は、めっき時間20分、pH11.5、浴温20℃であり、めっき液組成は硫酸銅29g/l、炭酸ナトリウム25g/l、酒石酸塩140g/l、水酸化ナトリウム40g/l、37%ホルムアルデヒド150mlであった。

#### 比較例5

実施例2と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、下記条件にてフェノール樹脂とNi粉を混合して塗布して10 $\mu$ mの導電樹脂被膜を形成し、振動バ

レルに前記磁石と5mmの銅ボールをバレル容積の60%装入し振幅20mmにて60分間バレル研磨にて平滑研磨した。

その後、実施例2と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を実施例2と同一の条件の環境試験(耐湿試験)を行った。その結果および膜厚寸法精度(耐湿試験)を行った。その結果を表3～表4に示す。

なお導電被膜処理条件は処理時間30分、処理液組成はフェノール樹脂5wt%、Ni粉(粒径0.7 $\mu$ m以下)5wt%、MEK(メチルエチルケトン)90wt%であった。

表4より比較例4は約700時間後に点錆が認められ、比較例5においても600時間後、点錆が認められた。それに比べ実施例2は800時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

表3

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例2	6.7	9.0	9.1	6.5	8.7	8.7	4.4	4.4	5.4
比較例4	6.7	8.9	9.1	6.3	8.5	8.3	7.4	6.6	9.8
比較例5	6.7	9.0	9.1	6.3	8.7	8.2	7.4	7.7	10.9

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

表4

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法精度 ( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例2	変化なし(発錆なし)	$22 \pm 1$	封孔処理+Cu被膜層+Niめっき
比較例4	700時間後点錆	$25 \pm 2$	封孔処理+無電解Cu+Niめっき
比較例5	600時間後点錆	$28 \pm 5$	導電樹脂層+平滑Niめっき

### 実施例3

実施例1と同様方法で、外径25mm×内径23mm×高さ3mmのリング状ボン  
ド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性はBr6.9kG、iHc9.1kOe、  
(BH)max9.3MGoeであった。

得られたボンド磁石を振動バレルに入れ、直径2mm、長さ1mmの短円柱状  
Sn片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、Sn微片による導電被覆層を形成し  
た。Sn微片の樹脂面での圧入深さは約0.9 $\mu\text{m}$ 、磁粉面での被覆厚さは0.4 $\mu\text{m}$ で  
あった。バレル研磨の処理条件は実施例1と同様である。

その後洗浄を行い、ひっかけめっき方式で電気Cuめっきを行い、その後電  
気Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側22 $\mu\text{m}$ 、外径側23 $\mu\text{m}$ であっ  
た。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試  
験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表5、耐湿試験時の  
表面状況結果及び膜厚寸法精度を表6に示す。

なお、電気Cuめっきの条件は、電流密度2.5A/dm<sup>2</sup>、めっき時間5分、  
pH10、浴温40℃であり、めっき液組成は銅20g/l、遊離シアン10g/lであっ  
た。また、電気Niめっきの条件は実施例1と同様である。

#### 実施例4

実施例3と同様方法で得たリング状ボンド磁石を振動バレルにて入れ、直径1mm、長さ2mmの円柱状Zn片を用い、乾式バレル処理を行い、Zn微片による導電被覆層を形成した。Zn微片の樹脂面での圧入深さは約0.8 $\mu$ m、磁粉面での被覆厚さは0.2 $\mu$ mであった。バレル研磨の処理条件は実施例1と同様であった。

その後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表5、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表6に示す。

#### 実施例5

実施例3と同様方法で得たリング状ボンド磁石を振動バレルに入れ、直径1mm、長さ1mmの円柱状Pb片を用い、乾式バレル処理を行い、Pb微片による導電被覆層を形成した。Pb微片の樹脂面での圧入深さは約0.9 $\mu$ m、磁粉面での被覆厚さは0.6 $\mu$ mであった。バレル研磨の処理条件は実施例1と同様であった。

その後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表5、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表6に示す。

#### 比較例6

実施例3と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は5 $\mu$ mであった。無電解銅めっき後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の

特性を表5、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表6に示す。なお、無電解銅めっきの条件は比較例1と同様であった。

#### 比較例7

実施例3と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、フェノール樹脂とNi粉を混合して10 $\mu$ mの導電被膜を形成した。処理後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表5、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表6に示す。なお、導電被膜処理条件は比較例2と同様であった。

#### 比較例8

実施例3と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、浸漬法にて接着層としたフェノール樹脂層を予め形成後、Ag粉(粒径0.7 $\mu$ m以下)を表面に付着させた後、振動バレルにて7 $\mu$ mの導電性被覆層を形成した。振動バレル処理後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表5、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表6に示す。なお、振動バレル処理条件は比較例3と同様であった。

表5

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例3	6.7	9.0	9.0	6.7	8.9	9.0	2.8	2.2	3.2
実施例4	6.7	9.0	9.0	6.7	8.8	9.0	2.8	3.2	3.2
実施例5	6.7	9.0	9.0	6.6	8.8	8.9	4.4	3.3	4.3
比較例6	6.5	8.7	8.8	5.8	7.6	7.7	15.9	16.5	17.2
比較例7	6.5	8.9	8.9	6.2	8.4	8.5	10.1	7.7	8.6
比較例8	6.5	8.9	9.0	6.2	8.5	8.5	10.1	6.6	8.6

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$



表6

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法精度 ( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例3	変化なし(発錆なし)	$22 \pm 1$	Sn被膜層 + Cu, Niめっき
実施例4	変化なし(発錆なし)	$22 \pm 1$	Zn被膜層 + Cu, Niめっき
実施例5	変化なし(発錆なし)	$22 \pm 1$	Pb被膜層 + Cu, Niめっき
比較例6	130時間後点錆	$26 \pm 2$	無電解Cu + Cu, Niめっき
比較例7	250時間後微小錆	$32 \pm 9$	導電樹脂層 + Cu, Niめっき
比較例8	330時間後微小錆	$28 \pm 10$	導電被膜層 + Cu, Niめっき

表5～表6より明らかなごとく、比較例6は約130時間後に点錆が認められ、比較例7は250時間後、比較例8においても約330時間後に点錆が認められたが、これに対して実施例3は500時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

#### 実施例6

実施例1と同様方法で、外径34mm×内径31mm×高さ8mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性はBr6.7kG、iHc9.1kOe、(BH)max9.1MG0eであった。

得られた磁石を実施例2と同様方法、条件で振動バレルを用い平均直径3mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系球状バレル石による封孔並びに平滑処理した。

ついでボンド磁石を振動バレルにて入れ、直径1mm長さ1mmの短円柱状のSn, Zn, Pb片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、金属微片による導電被覆層

を形成した。金属微片の樹脂面、封孔部での圧入深さ、磁粉面での被覆厚さを表7に示す。なおバレル研磨の処理条件は実施例2と同様であった。

その後洗浄を行い、ひっかけめっき方式で電気Niめっきを行い、その後Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側21 $\mu$ m、外径側22 $\mu$ mであった。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、1000時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その結果及び膜厚寸法精度を表8～表9に示す。なお、電気Cuめっき、電気Niめっきの条件は実施例2と同様であった。

#### 比較例9

実施例6と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、実施例6と同様の封孔、表面平滑化処理を行って洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は5 $\mu$ mであった。無電解銅めっき後、実施例6と同一の条件でCuめっき、Niめっきを行った。

得られたリング状ボンド磁石を実施例6と同一条件の環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表8、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表9に示す。なお、無電解銅めっき条件は比較例4と同様であった。

#### 比較例10

実施例6と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、フェノール樹脂とNi粉を混合して塗布して10 $\mu$ mの導電樹脂被膜を形成し、振動バレルに前記磁石と5mmのスチールボールをバレル容積の60%装入し振幅20mmにて60分間バレル研磨にて平滑研磨した。

その後、実施例6と同一の条件でCuめっき、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を実施例6と同一の条件の環境試験(耐湿試験)を行った。その結果および膜厚寸法精度を表8～表9に示す。なお、導電被膜処理条件は比較例5と同様であった。

表7

金属片	樹脂面及び封孔部の 圧入深さ(μm)	磁粉面での被覆厚さ (μm)
Sn	0.9	0.4
Zn	0.7	0.3
Pb	0.9	0.5

表8

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例6 Sn	6.6	9.0	9.0	6.4	8.6	8.6	4.5	5.5	5.5
実施例6 Zn	6.6	9.0	9.0	6.3	8.6	8.6	6.0	5.5	5.5
実施例6 Pb	6.6	9.0	9.0	6.3	8.5	8.5	6.0	6.6	6.6
比較例9	6.6	8.9	9.0	6.2	8.4	8.3	7.5	7.7	8.8
比較例 10	6.6	9.0	9.0	6.0	8.2	8.1	10.4	9.9	11.0

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

表9

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法 精度( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例6 Sn	変化なし(無発錆)	$22 \pm 1$	封孔処理+Sn被膜層+Cu,Niめっき
実施例6 Zn	変化なし(無発錆)	$22 \pm 1$	封孔処理+Zn被膜層+Cu,Niめっき
実施例6 Pb	変化なし(無発錆)	$22 \pm 1$	封孔処理+Pb被膜層+Cu,Niめっき
比較例9	800時間後点錆	$27 \pm 2$	封孔処理+無電解Cu+Cu,Niめっき
比較例10	600時間後点錆	$30 \pm 5$	導電樹脂層+平滑研磨+Cu,Niめっき

表9より比較例9は約800時間後に点錆が認められ、比較例10においても600時間後、点錆が認められた。それに比べ実施例6は1000時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

#### 実施例7

実施例1と同様方法で、外径21mm×内径18mm×高さ4mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性は表11に示すごとく、  
Br6.8kG、iHc9.1kOe、(BH)max9.2MGOeであった。

得られたボンド磁石を振動バレルに入れ、直径0.7mm、長さ0.5mmの短円柱状Fe,Ni,Co,Cr片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、前記金属微片による導電被覆層を形成した。前記金属微片の樹脂面での圧入深さと磁粉面での被覆厚さを表10に示す。バレル研磨の処理条件は実施例1と同様である。

その後洗浄を行い、ひっかけめっき方式で電気Cuめっきを行い、その後電気Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側18 $\mu\text{m}$ 、外径側21 $\mu\text{m}$ であつ

た。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表12、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表13に示す。なお、電気Cuめっき、電気Niめっきの条件は実施例1と同様である。

#### 比較例11

実施例7と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は6 $\mu$ mであった。無電解銅めっき後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表12、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表13に示す。なお、無電解銅めっきの条件は比較例1と同様であった。

#### 比較例12

実施例7と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、フェノール樹脂とNi粉を混合して10 $\mu$ mの導電被膜を形成した。処理後、実施例7と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表12、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表13に示す。なお、導電被膜処理条件は比較例2と同様であった。

#### 比較例13

実施例7と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、浸漬法にて接着層としたフェノール樹脂層を予め形成後、Ag粉(粒径0.7 $\mu$ m以下)を表面に付着させた後、振動バレルにて7 $\mu$ mの導電性被覆層を形成した。振動バレル処理後、実施例7と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表12、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表13に示す。なお、振動バレル処理条件は比較例3と同様であった。

表10

金属微片	樹脂面および 封孔部の圧入厚さ( $\mu\text{m}$ )	磁粉面での 被覆厚さ( $\mu\text{m}$ )
Fe	0.5	0.1
Ni	0.4	0.1
Co	0.3	0.1
Cr	0.3	0.1

表11

		素材上がり磁気特性		
		Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max MGOe
実 施 例 7	Fe	6.8	9.1	9.2
	Ni	6.8	9.1	9.2
	Co	6.8	9.1	9.2
	Cr	6.8	9.1	9.2
比較例11		6.8	9.1	9.2
比較例12		6.8	9.1	9.2
比較例13		6.8	9.1	9.2

表12

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc	(BH)max (MGOe)
実施例7 Fe	6.7	9.0	9.0	6.4	8.7	8.7	5.9	4.4	5.5
実施例7 Ni	6.7	9.0	9.0	6.4	8.7	8.7	5.9	4.4	5.5
実施例7 Co	6.7	9.0	9.0	6.4	8.6	8.7	5.9	5.5	5.5
実施例7 Cr	6.7	9.0	9.0	6.4	8.6	8.6	5.9	5.5	6.6
比較例11	6.4	8.7	8.7	5.7	7.7	7.7	16.2	15.4	16.3
比較例12	6.6	8.9	9.0	6.3	8.5	8.5	7.4	6.6	7.6
比較例13	6.6	9.0	9.0	6.3	8.4	8.5	7.4	7.7	7.6

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上りの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上りの磁気特性})} \times 100$$

表13

		耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法精度 ( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例 7	Fe	変化なし(発錆なし)	$18 \pm 2$	Fe被膜層 + Niめっき
	Ni	変化なし(発錆なし)	$18 \pm 2$	Ni被膜層 + Niめっき
	Co	変化なし(発錆なし)	$18 \pm 2$	Co被膜層 + Niめっき
	Cr	変化なし(発錆なし)	$18 \pm 2$	Pb被膜層 + Niめっき
比較例11		130時間後点錆	$24 \pm 2$	無電解Cuめっき + Niめっき
比較例12		350時間後点錆	$28 \pm 10$	導電樹脂層 + Niめっき
比較例13		370時間後点錆	$25 \pm 10$	導電樹脂層 + Niめっき

表10～表13より明らかなごとく、比較例11は約130時間後に点錆が認められ、比較例12は350時間後、比較例13においても約370時間後に点錆が認められたが、これに対して実施例7は500時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

#### 実施例8

実施例1と同様方法で、外径29mm×内径25mm×高さ5mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性は表15に示すごとく、  
Br6.7kG、iHc9.3kOe、(BH)max9.5MG0eであった。

得られた磁石を実施例2と同様方法、条件で振動バレルを用い平均直径3mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系球状バレル石による封孔並びに平滑処理した。



ついでボンド磁石を振動バレルにて入れ、直径0.5mm長さ0.4mmの短円柱状のFe,Ni,Co,Cr片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、金属微片による導電被覆層を形成した。金属微片の樹脂面、封孔部での圧入深さ、磁粉面での被覆厚さを表14に示す。なおバレル研磨の処理条件は実施例2と同様であった。

その後洗浄を行い、ひっかけめっき方式で電気Niめっきを行い、その後Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側20 $\mu$ m、外径側22 $\mu$ mであった。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、1000時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その結果及び膜厚寸法精度を表16～表17に示す。

なお、電気Cuめっき、電気Niめっきの条件は実施例2と同様であった。また、亜鉛置換処理の処理条件は、処理時間40秒、浴温22℃で、液組成は水酸化ナトリウム300g/l、酸化亜鉛40g/l、塩化第二鉄1g/l、ロッセル塩30g/lであった。膜厚は0.01 $\mu$ mであった。

#### 比較例14

実施例8と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、実施例6と同様の封孔、表面平滑化処理を行って洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は5 $\mu$ mであった。無電解銅めっき後、実施例8と同一の条件でCuめっき、Niめっきを行った。

得られたリング状ボンド磁石を実施例8と同一条件の環境試験(耐湿試験)を行った。その結果及び膜厚寸法精度を表16～表17に示す。なお、無電解銅めっき条件は比較例4と同様であった。

#### 比較例15

実施例6と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、フェノール樹脂とNi粉を混合して塗布して10 $\mu$ mの導電樹脂被膜を形成し、振動バレルに前記磁石と5mmのスチールボールをバレル容積の60%装入し振幅20mmにて60分間バレル研磨にて平滑研磨した。

その後、実施例8と同一の条件でCuめっき、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を実施例6と同一の条件の環境試験(耐湿試験)を行った。その結果および膜厚寸法精度を表16～表17に示す。なお、導電被膜処理条件は比較例5と同様であった。

表14

金属片	樹脂面及び封孔部の 圧入深さ(μm)	磁粉面での被覆厚さ (μm)
Fe	0.5	0.1
Ni	0.5	0.1
Co	0.4	0.1
Cr	0.4	0.1

表15

	素材上がり		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例8 Fe	6.9	9.3	9.5
実施例8 Ni	6.9	9.3	9.5
実施例8 Co	6.9	9.3	9.5
実施例8 Cr	6.9	9.3	9.5
比較例14	6.9	9.3	9.5
比較例15	6.9	9.3	9.5

表16

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例8 Fe	6.7	9.2	9.4	6.6	8.9	9.0	4.3	4.3	5.3
実施例8 Ni	6.7	9.2	9.4	6.5	8.9	8.9	5.8	4.3	6.3
実施例8 Co	6.6	9.2	9.4	6.4	8.8	8.8	7.2	5.4	7.4
実施例8 Cr	6.7	9.2	9.4	6.5	8.7	8.8	5.8	6.5	7.4
比較例14	6.6	9.1	9.3	6.2	8.5	8.5	10.1	8.6	10.5
比較例15	6.7	9.1	9.3	6.2	8.3	8.4	10.1	10.8	11.6

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

表17

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法 精度( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例8 Fe	変化なし(無発錆)	$20 \pm 2$	封孔処理+Fe被膜層+Niめっき
実施例8 Ni	変化なし(無発錆)	$20 \pm 2$	封孔処理+Ni被膜層+Niめっき
実施例8 Co	変化なし(無発錆)	$20 \pm 2$	封孔処理+Co被膜層+Niめっき
実施例8 Cr	変化なし(無発錆)	$20 \pm 2$	封孔処理+Cr被膜層+Niめっき
比較例14	700時間後点錆	$25 \pm 2$	封孔処理+無電解Cuめっき+Niめっき
比較例15	550時間後点錆	$26 \pm 5$	導電樹脂層+平滑研磨+Niめっき

表17より比較例14は約700時間後に点錆が認められ、比較例15においても550時間後、点錆が認められた。それに比べ実施例8は800時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

#### 実施例9

実施例1と同様方法で、外径20mm×内径17mm×高さ6mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性はBr6.9kG、iHc9.4kOe、(BH)max9.6MGOeであった。

得られたボンド磁石を振動バレルに入れ、直径0.8mm、長さ1mmの短円柱状Al片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、Al微片による導電被覆層を形成した。Al微片の樹脂面での圧入被覆深さは約0.9 $\mu\text{m}$ 、磁粉面での被覆厚さは0.5 $\mu\text{m}$ であった。バレル研磨の処理条件は実施例1と同様である。

その後洗浄を行い、亜鉛置換処理を行った後、ひっかけめっき方式で電気Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側19 $\mu$ m、外径側21 $\mu$ mであった。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表18、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表19に示す。なお、電気Niめっきの条件は実施例1と同様である。

#### 比較例16

実施例9と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は6 $\mu$ mであった。無電解銅めっき後、実施例3と同一の条件でCu、Niめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表18、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表19に示す。なお、無電解銅めっきの条件は比較例1と同様であった。

#### 比較例17

実施例9と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、フェノール樹脂とNi粉を混合して10 $\mu$ mの導電被膜を形成した。処理後、実施例9と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表18、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表19に示す。なお、導電被膜処理条件は比較例2と同様であった。

#### 比較例18

実施例9と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、浸漬法にて接着層としたフェノール樹脂層を予め形成後、Ag粉(粒径0.7 $\mu$ m以下)を表面に付着させた後、振動バレルにて7 $\mu$ mの導電性被覆層を形成した。振動バレル処理後、実施例9と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を80℃、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試

験前後の磁石の特性を表18、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表19に示す。なお、振動バレル処理条件は比較例3と同様であった。

表18

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例9	6.7	9.0	9.2	6.4	8.8	9.0	7.2	6.4	6.3
比較例16	6.4	8.7	8.9	5.7	7.9	8.0	17.4	16.0	16.7
比較例17	6.6	8.9	9.3	6.2	8.6	8.7	10.1	8.5	9.4
比較例18	6.6	9.0	9.2	6.2	8.6	8.7	10.1	8.5	9.4

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

表19

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法精度 ( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例9	変化なし(発錆なし)	$20 \pm 2$	Al被膜層(亜鉛置換)+Niめっき
比較例16	120時間後点錆	$27 \pm 2$	無電解Cuめっき+Niめっき
比較例17	270時間後小錆	$28 \pm 10$	導電樹脂層+Niめっき
比較例18	300時間後小錆	$26 \pm 10$	導電被膜層+Niめっき

表18～表19より明らかなごとく、比較例16は約120時間後に点錆が認められ、比較例17は270時間後、比較例18においても約300時間後に点錆が認められたが、これに対して実施例9は500時間後においても30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

#### 実施例10

実施例1と同様方法で、外径36mm×内径33mm×高さ3mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の特性はBr6.7kG、iHc9.2kOe、(BH)max9.5MGoeであった。

得られた磁石220ヶを20lの容積の振動バレルに平均直径4mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系球状バレル石とともに投入後、粒径2 $\mu\text{m}$ 程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体によって表面を改質された直径2mm程度のクルミの実からなる植物性媒体をバレル容積の50%投入して150分間乾式法で表面研磨をし、封孔するとともに平滑処理した。

得られたボンド磁石を振動バレルに入れ、直径0.5mm、長さ0.7mmの短円柱状Al片を用い、乾式バレル研磨処理を行い、Al微片による導電被覆層を形

成した。Al微片の樹脂面での圧入被覆深さは約 $1.1\mu\text{m}$ 、磁粉面での被覆厚さは $0.6\mu\text{m}$ であった。バレル研磨の処理条件は実施例1と同様である。

その後洗浄を行い、亜鉛置換処理を行った後、ひっかけめっき方式で電気Niめっきを行った。めっき後の膜厚は内径側 $17\mu\text{m}$ 、外径側 $19\mu\text{m}$ であった。得られたリング状ボンド磁石を $80^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%、500時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表20、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表21に示す。

なお、電気Cuめっき、電気Niめっきの条件は実施例2と同様であった。また、亜鉛置換処理の処理条件は、処理時間40秒、浴温 $22^{\circ}\text{C}$ で、液組成は水酸化ナトリウム300g/l、酸化亜鉛40g/l、塩化第二鉄1g/l、ロッセル塩30g/lであった。膜厚は $0.01\mu\text{m}$ であった。

#### 比較例19

実施例10と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、実施例10と同様の封孔、表面平滑処理を行って洗浄後、無電解銅めっきを行った。めっき厚は $6\mu\text{m}$ であった。無電解銅めっき後、実施例10と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を $80^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%、1000時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。その耐湿試験前後の磁石の特性を表20、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表21に示す。なお、無電解銅めっきの条件は比較例4と同様であった。

#### 比較例20

実施例10と同様方法で得たリング状ボンド磁石を洗浄後、下記条件にてフェノール樹脂とNi粉を混合して $12\mu\text{m}$ の導電樹脂被膜を形成し、振動バレルに前記磁石と2mmのスチールボールをバレル容積の70%装入して90分間バレル研磨にて平滑研磨した。

その後、実施例10と同一の条件でNiめっきを行った。得られたリング状ボンド磁石を $80^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%、1000時間にて環境試験(耐湿試験)を行った。



その耐湿試験前後の磁石の特性を表20、耐湿試験時の表面状況結果及び膜厚寸法精度を表21に示す。なお、導電被膜処理条件は比較例5と同様であった。

表20

	耐湿試験前			耐湿試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例 10	6.5	9.0	9.2	6.4	8.7	9.0	4.5	5.4	5.3
比較例 19	6.4	8.7	8.9	6.0	8.3	8.5	10.5	9.8	10.5
比較例 20	6.4	8.9	9.3	6.1	8.4	8.5	9.0	8.7	10.5

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

表21

	耐湿試験時の 表面状況	膜厚寸法 精度 ( $\mu\text{m}$ )	製 法
実施例 10	変化なし(無発錆)	$18 \pm 2$	封孔処理+Al被膜層(亜鉛置換)+Niめっき
比較例 19	750時間後点錆	$24 \pm 2$	封孔処理+無電解Cu+Niめっき
比較例 20	680時間後点錆	$28 \pm 6$	導電樹脂層+平滑研磨+Niめっき

表20～表21より明らかなごとく、比較例19は約750時間後に点錆が認められ、比較例20は680時間後に点錆が認められたが、これに対し実施例10は1000時間後においても倍率30倍の顕微鏡で認められる点錆はなかった。

#### 産業上の利用可能性

この発明は、ポーラスなR-Fe-B系ボンド磁石を研磨材と植物性媒体の混合物、または研磨材と無機質粉体にて改質された植物性媒体の混合物をメディアとして用いて乾式法にてバレル研磨を施すことにより、研磨粉並びに無機質粉体及び研磨屑をR-Fe-B系ボンド磁石の空孔部に植物性媒体の油脂分で固着、封孔することができ、同時に表面平滑化処理が可能で改質でき、さらに、このR-Fe-B系ボンド磁石を所要寸法の球状、塊状あるいは針状(ワイヤー)等の不定形Alを用いてバレル装置にて乾式法にてバレル研磨を施し、磨砕されたAl微片をボンド磁石表面の樹脂面および封孔部に圧入被覆し、また磁粉面にAl微片を被覆することにより、R-Fe-B系ボンド磁石表面にAl被覆膜を形成した後、

このAl被覆層表面に亜鉛置換処理を行うことで、緻密でピンホールのない電解めっき層の形成可能となり、極めて優れた耐食性を有するR-Fe-B系ボンド磁石を得ることができる。

### 請求の範囲

1. R-Fe-B系ボンド磁石表面を構成する樹脂面及び空孔部に金属微片が圧入、且つ被覆され、また表面を構成する磁粉面に金属微片が被覆されて形成された当該磁石表面の金属被覆面と前記金属被覆面を介して最外表面に電解めっき層を有する高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
2. R-Fe-B系ボンド磁石表面に形成された空孔部を研磨材の粉末とボンド磁石の研磨屑、あるいは更に無機質粉体を植物性媒体の油脂分にて固着、封孔され、磁石表面を構成する樹脂面および前記封孔部に金属微片が圧入被覆され、また磁石表面を構成する磁粉面に金属微片が圧入被覆された当該磁石表面の金属被覆面と前記金属被覆面を介して最外表面に電解めっき層を有する高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
3. 請求項1、請求項2において、金属微片はCu,Sn,Zn,Pb,Cd,In,Au,Ag,Fe,Ni,Co,Cr,Al及びその合金である高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
4. 請求項1または請求項2において、樹脂面及び空孔部に形成された金属微片圧入被覆層の厚みが0.1 $\mu$ m~2 $\mu$ mである高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
5. 請求項1または請求項2において、磁粉面上に被覆された金属微片被覆層の厚みが1.0 $\mu$ m以下である高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
6. 請求項5において、磁粉面上に被覆されたCu,Fe,Ni,Co,Cr及びその合金被覆層の厚みは0.2 $\mu$ m以下である高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
7. 請求項1または請求項2において、金属微片がAl及びその合金の場合は当該磁石表面のAl及びその合金被覆面に形成のZn層を介して電解めっき層を有する高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。

8. バレル装置内にて、R-Fe-B系ボンド磁石と不定形金属微片を装入して、乾式法にてバレル研磨を施して、R-Fe-B系ボンド磁石表面を構成する樹脂面及び空孔部に圧砕された金属微片を圧入かつ被覆し、また磁石表面を構成する磁粉面に前記金属微片を被覆し、当該磁石表面に金属被覆層を形成して、導電性金属被覆層を介して、最外表面に電解めっきを施して、電解めっき層を形成する高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
9. 植物性媒体または無機質粉体にて表面を改質された植物性媒体と研磨材との混合物をメディアとして、R-Fe-B系ボンド磁石を乾式法にてバレル研磨して前記研磨材の粉末とボンド磁石の研磨屑あるいはさらに前記無機質粉体をR-Fe-B系ボンド磁石の空孔部を植物性媒体の油脂分で固着、封孔するとともに、表面平滑化して改質した後、当該ボンド磁石と不定形金属微片をバレル装置内に装入して、乾式法にてバレル研磨し、圧砕された金属微片を前記磁石の樹脂面および前記封孔部に圧入かつ被覆し、また表面の磁粉面に金属微片を被覆することにより、R-Fe-B系ボンド磁石表面に導電性を付与した後、最外表面に電解めっき層を形成する高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
10. 請求項8または請求項9において、金属微片はCu,Sn,Zn,Pb,Cd,In,Au,Ag,Fe,Ni,Co,Cr,Al及びその合金である高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
11. 請求項8または請求項9において、金属微片がAlの場合は当該磁石表面のAl被覆面に亜鉛置換処理法により形成のZn層を介して電解めっき層を有する高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
12. 請求項8または請求項9において、不定形金属微片の大きさは0.1mm~10mmの球状、塊状あるいは針状である高耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。

13. 請求項12において、不定形Cu,Fe,Ni,Co,Cr微片の大きさは0.1mm~5mmの球状、塊状あるいは針状である高耐食性R-Fe-B系ボン  
ド磁石の製造方法。
14. 請求項8または請求項9において、バレル研磨して圧砕された金属微片の  
大きさは長径5 $\mu$ m以下である高耐食性R-Fe-B系ボン  
ド磁石の製造方法。
15. 請求項8または請求項9において、回転、振動または遠心バレルを用い  
て、磁石と金属微片の容積比率(磁石/金属微片)を3以下にてバレル研磨  
する高耐食性R-Fe-B系ボン  
ド磁石の製造方法。
16. 請求項9において、研磨材は無機質粉体を焼き固めた研磨石あるいは金  
属ボールである高耐食性R-Fe-B系ボン  
ド磁石の製造方法。
17. 請求項9において、植物性媒体は植物性の皮屑、おが屑、果実の殻、ト  
ウモロコシの芯である高耐食性R-Fe-B系ボン  
ド磁石の製造方法。
18. 請求項8または請求項9において、R-Fe-B系ボン  
ド磁石と金属微片を乾  
式法にてバレル研磨する雰囲気は不活性ガス雰囲気である高耐食性R-  
Fe-B系ボン  
ド磁石の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04829

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1<sup>6</sup> H01F7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>6</sup> H01F7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-290107, A (Seiko Instruments Inc.), 17 December, 1987 (17. 12. 87), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 8-250356, A (Daido Steel Co., Ltd.), 27 September, 1996 (27. 09. 96), Claims (Family: none)	8-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 1998 (17. 11. 98)

Date of mailing of the international search report  
1 December, 1998 (01. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No. --

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01F7/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01F7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-290107, A (セイコー電子工業株式会社) 17. 12月. 1987 (17. 12. 87), 特許請求の範 囲, (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 8-250356, A (大同特殊鋼株式会社) 27. 9月. 1996 (27. 09. 96), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	8-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 98

国際調査報告の発送日

01.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植松 伸二

5E

7135

電話番号 03-3581-1101 内線 3521